

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-022845**  
 (43)Date of publication of application : **27.01.1992**

(51)Int.Cl.

G01N 21/31

G01N 1/22

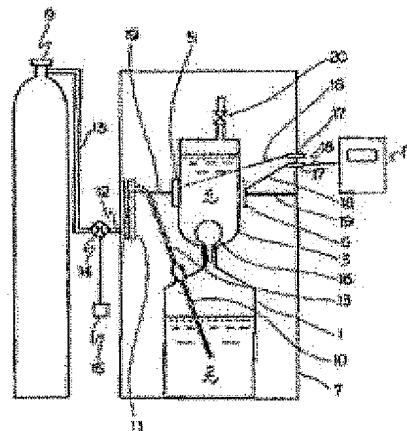
(21)Application number : **02-127671**(71)Applicant : **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**(22)Date of filing : **16.05.1990**(72)Inventor : **TSUCHIE MOTO**

## (54) APPARATUS FOR ANALYZING ALDEHYDES IN INSULATING OIL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To quantitatively analyze aldehydes with good accuracy by measuring the absorption luminous intensity of an aq. soln. suspended with the silver generated by the reaction of the aldehydes and an aq. silver nitrate ammonium soln.

**CONSTITUTION:** An insulating oil 2 is put as a sample into a vessel 1 and an inert gas is introduced by a bubbling mechanism 10 into the insulating oil 2. The aq. silver nitrate ammonium soln. 4 is put into a glass vessel 3 and the gas extracted by bubbling from the insulating oil 2 and the inert gas are introduced by a bubbling mechanism 16 into the aq. soln. 4. The absorption luminous intensity of the aq. soln. 4 is measured by a light source 5 and a detector 6 shut off from stray light by a dark box 7 as a measuring system. The aq. silver nitrate ammonium soln. 4 of a low concn. is the absorption liquid of the aldehydes if the measurement is made in such a manner. The reduced silver is put into a stably suspended state under the stirring by the bubbling if the inert gas absorbing the aldehyde quantity is determined from the absorption luminous intensity of the absorption liquid.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平4-22845

⑫ Int. CL. 6

G 01 N 21/31  
1/22

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月27日

Z 7529-2 J  
H 7708-2 J  
N 7708-2 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 純縫油中アルデヒド類分析装置

⑮ 特願 平2-127671

⑯ 出願 平2(1990)5月16日

⑰ 発明者 土江 基夫 兵庫県赤穂市天和651番地 三菱電機株式会社赤穂製作所  
内

⑱ 出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑲ 代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

四月 細部構造

## 【背景上の利用分野】

本発明は純縫油中のアルデヒド類の分析装置に関する。

## 【従来の技術】

アルデヒド類の分析法としては、従来から種々の方法が知られている。たとえば、ワクシン亜硫酸(シック試薬)、3-メチル-2-ベンゾチアゾロシヒドライシン、テトラブリウム塩、ジアツベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホヒドロキサム酸、0-ジアニシジン、2-フェニレンジアミン過酸化水素、アソベンゼンフェニルヒドラジンスルホン酸、ナトリウムベンタシアノアンミンフェロアートと硫酸水素などによる呈色反応や硝酸銀アンモニウムによる銀鏡反応が知られている。(分析化学便覧:日本分析化学会編、改訂二版、p342~343)これらの中、銀鏡反応はきわめて簡便で定性分析によく用いられるが、他法はかなり複雑である。銀鏡反応はきわめて灵敏で微量のアルデヒド類を検出ししうるが、ガラス容器表面に不均一に析出する銀を直接で確認しているために定量分析には不

## 1. 発明の各部

純縫油中アルデヒド類分析装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 純縫油試料を入れる第1容器、  
不活性気体を純縫油に導入するために前記第1容器に設けられた第1バーリング機構、  
低濃度の硝酸銀アンモニウム水溶液を入れる第2容器、  
前記不活性気体と、前記純縫油中からバーリングにより抽出された気体とを該硝酸銀アンモニウム水溶液に導入するため前記第2容器に設けられた第2バーリング機構、  
前記硝酸銀アンモニウム水溶液の吸光光度を測定するための吸光光度測定系および  
該吸光光度測定系を遮光から遮断するための遮光要素  
を備えた純縫油中アルデヒド類分析装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 特開平4-22845(2)

向きであった。以上ののような理由からアルデヒド類の分析の装置化は困難であった。

## 【発明が解決しようとする課題】

このように、従来のアルデヒド類の分析法のうち、従来の銀鏡反応は、他の簡便な分析法と比べ、きわめて簡便で定性分析には適しているが、不均一な膜が銀鏡表面に形成するため、定量分析に不向きであり、よってその装置化は困難であるという問題点があった。

本発明は前記のような問題点を解消するためになされたもので、簡便かつ高精度であり、アルデヒド類の定量的な測定が可能な分析装置を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

本発明により

鉛錠油試料を入れる第1容器、

不活性気体を鉛錠油に導入するために前記第1容器に設けられた第1バーリング機構、

硝酸銀アンモニウム水溶液を入れる第2容器、  
前記不活性気体と、前記鉛錠油中からバーリング

により抽出された銀線とを該硝酸銀アンモニウム水溶液に導入するために前記第2容器に接続された第2バーリング機構、

前記硝酸銀アンモニウム水溶液の吸光光度を測定するための発光光度測定系および

該吸光光度測定系を遮光（外部光を含む）から遮断するための遮光要素

を備えた鉛錠油中アルデヒド類分析装置が提供される。

すなわち、本発明のアルデヒド類の分析装置は、鉛錠油から不活性気体を用いたバーリングによって抽出されたアルデヒド類を低濃度（アルデヒドによって還元された銀が銀鏡をつくる濃度）の硝酸銀アンモニウム水溶液に導き、一定時間経過後、水溶液の吸光光度を測定するものである。

たとえば、本発明の分析装置は暗箱内容器に入れた鉛錠油を不活性気体でバーリングしたのち、該不活性気体とバーリングして抽出された銀線とで、さらに硝酸銀水溶液をバーリングし、該硝酸銀水溶液の光の透過度で鉛錠油中アルデヒド類を

計測することを特徴とするものである。

## 【作用】

本発明におけるアルデヒド類の分析装置は、低濃度の硝酸銀アンモニウム水溶液をアルデヒド類の吸収波として用い、銀鏡板からアルデヒド類を抽出した不活性気体で吸収波をバーリングするものであり、これによって還元された銀がバーリングによる攪拌で安定した懸濁状態となるので、吸収波の吸光光度からアルデヒド量を求めることが可能である。

## 【実施例】

本発明に用いるバーリング機構としては、前記第1および第2容器内の液体中に気体を導入できるものであればとくに限定されるものではなく、その具体例としては、導管、ボール、ボールフィルターなどがあげられる。これらのうち、前記ボールは、容器の底部に置かれたばあいにバーリング時には浮き上がりバーリングしないときは液体の落下を防ぐという点で好ましい。

なお、気液接触効率を高めるには、多数の小気

泡を容器内に広く分散しらうものが好ましい。

前記吸光光度測定系としては、たとえば発光器および検出器からなるものなどを用いることができる、なかでも発光器はタンクステンハロゲンランプが長寿命で安価性に優れている点で好ましい。

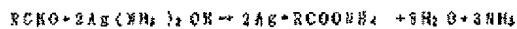
前記吸光光度測定系は遮光（外部光を含む）の入射を防ぐために遮光要素に備われており、ここでいう遮光要素とは、吸光光度測定系に遮光が侵入するのを防ぐものであればとくに規定されるものではなく、その具体例としては、暗箱、暗幕、などがあげられる。

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。第1図は、本発明の一実施例を示す分析装置の詳細図である。図において(1)は鉛錠油試料を入れる容器（第1容器）、(2)は鉛錠油試料、(3)は硝酸銀アンモニウム水溶液を入れるガラス容器（第2容器）、(4)は硝酸銀アンモニウム水溶液、(5)および(6)はそれぞれ硝酸銀アンモニウム水溶液の吸光光度を測定するための光源および検出器（吸光光度測定系）、(7)は吸光光度測定系を遮光から

## 特開平4-22845(3)

遮断するための暗箱(遮断要素)、④は吸光光度を表示する装置、⑤は絶縁部試料(2)をバーリングするための不活性気体のポンベ、⑥は不活性気体(3)を絶縁油中でバーリングするための導管(第1バーリング機構)、⑦は不活性気体流の流量を調整するための流量計、⑧は暗箱(1)内外の气体配管を接続するためのターミナル、⑨は配管、⑩は電磁バルブ、⑪はタイマー、⑫はバーリング時に浮き上り、かつバーリングしないときは硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の落下防止の役目をはたすボール(第2バーリング機構)、⑬は暗箱(1)内外の電気配線を接続するためのターミナル、⑭は配線、⑮は光赤外(5)と検出器(6)を固定するための支持軸、⑯は不活性気体充満がすなめおよび硝酸銀アンモニウム水溶液(4)を注入するために用いるコックである。

一般にアルデヒド類は、強い還元性を示し、硝酸銀アンモニウムとはつぎのような銀還元反応をする。



容器(第2容器)側面への排出を防ぐために硝酸銀アンモニウム水溶液側内での攪拌作用を有する不活性気体のバーリングを採用している。とくにアルデヒドは強化還元反応を起こしやすいので、空気などの酸素を含む気体のバーリングは不適切である。

光源(4)はとくに指定するものではないが、単色光であれば銀濁液の吸光光度が比較的高い400nm付近のものだとえば380~500nmのものが好ましい。検出器(6)は精度のよい光電子増倍管などが好ましい。また、測定系は迷光の入射を防ぐために暗箱(1)に入れる必要があり、气体配管や電気配線の接続もそれぞれターミナル(8)、(9)を介することが必要である。

電磁バルブ(6)およびタイマー(11)は、測定精度を向上させるためにバーリング時間を一定に保つためのものである。

第2図は、本発明の他の実施例を示す分析装置の詳細図である。①はピーターである。アルデヒド類のうち、ホルムアルデヒドおよびアセトアル

ド酸銀アンモニウム水溶液は、それぞれ5~10%の硝酸銀水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液の混合肥であった。

これに対して、本発明の装置において用いる硝酸銀アンモニウム水溶液は、アルデヒドによって還元された銀が銀鏡をつくらず、安定した纖細な懸濁液を形成するようとするために、それぞれ0.01~0.1%の硝酸銀水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を混合して作成する。使用する液の濃度が0.01%以下であると銀の還元反応が起こりにくくなり、0.1%以上であると還元された銀が銀鏡として析出しやすくなる。懸濁液が安定して分散するように、さらに少量の界面活性剤を添加しておくことが好ましい。

絶縁油からのアルデヒド類の抽出は、水溶液やメタノールなどと振とうする方法や絶縁油を液体でバーリングする方法が考えられる。本発明の装置では、抽出、反応、測定を連続操作で行い、かつ反応および測定操作において、還元された銀の

デヒドは、沸点がそれぞれ-21°Cおよび38.2°Cと比較的低いので、常温でバーリングして濁液に抽出することができる。しかしながら、プロピオノアルデヒドおよびブチルアルデヒドのように分子量が大きくなると、沸点もそれぞれ47.9°Cおよび75.7°Cといったように上昇する。したがって高沸点のアルデヒドを過端に抽出するばかり、絶縁油を加熱することが好ましい。

第3図は、本発明のもとになる測定例を示すグラフであり、0.8mg/mlのホルムアルデヒドを添加した絶縁油(2)のバーリング時間と硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の吸光光度との関係を示した結果である。硝酸銀アンモニウム水溶液(4)は、それぞれ0.02%硝酸銀水溶液、0.03%水酸化ナトリウム水溶液および0.06%アンモニア水溶液を容量比1/1/3で混合した混合液30mlを用いた。絶縁油(2)30mlを流量100ml/minの乾燥窒素でバーリングした。ガラス容器(3)の直徑は16mmとし、波長400nmで測定した。吸光光度はバーリング開始後30分まで急激に増加するが、その後はゆるや

## 特開平4-22845(4)

かに増加する。パブリング時間 120分の値を 100%とすると、パブリング時間 10分での値は 97%に相当する。

第 4 図は、本発明のもとになるアルデヒド濃度と硝酸銀アンモニウム水溶液との吸光光度との関係を示す測定結果である。アルデヒド濃度を 0 ~ 1.0mg/ℓ とし、パブリング時間を 60 分としているほかは、第 3 図の測定とほぼ同一条件である。アルデヒド濃度と吸光光度とのあいだにはよい相関性がみられ、この装置による分析法がアルデヒド類の定量分析に有効であることがわかる。

本発明は、純錆浴中のアルデヒド類の測定について述べたが、アルコール類や他の液体中のアルデヒド類の測定にも利用できることは言うまでもない。

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、アルデヒド類と硝酸銀アンモニウム水溶液との反応によって生ずる銀を安定な懸濁液として水溶液中に分散させ、その吸光光度を測定する装置によってアルデヒド

類の定量分析が精度よくできるという効果がある。

## 4. 図面の簡単な説明

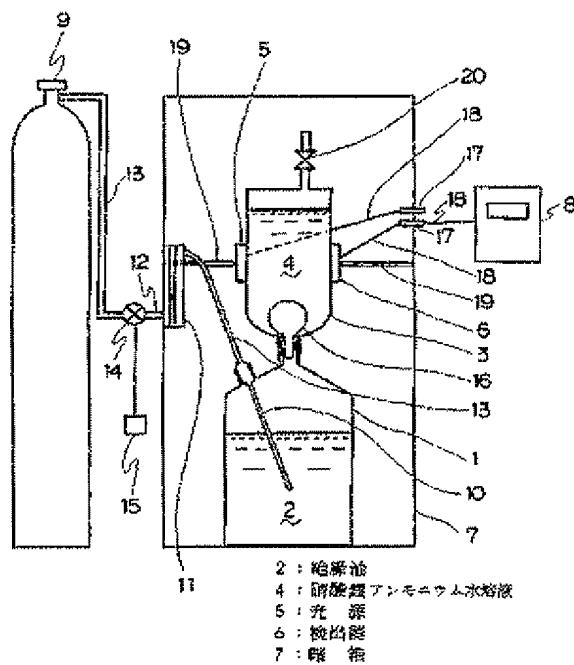
第 1 図は本発明の一実施例を示す詳細図、第 2 図は本発明の別の実施例を示す詳細図、第 3 図および第 4 図は本発明のもとになる測定結果を示すグラフである。

## (図面の主要符号)

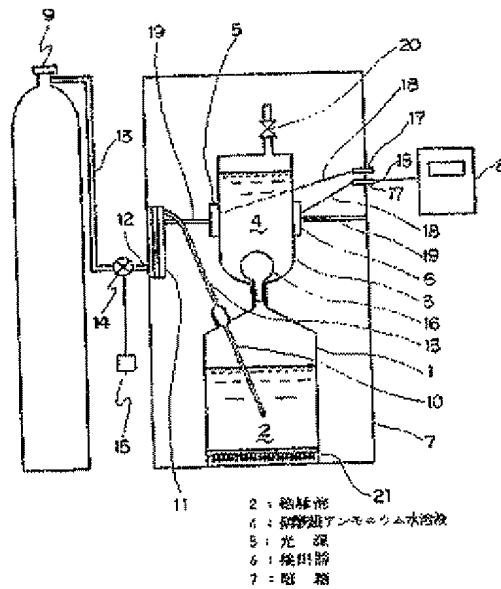
- (2) : 銀線油
- (4) : 硝酸銀アンモニウム水溶液
- (5) : 光 源
- (6) : 検出器
- (7) : 噴 頭

代 説 入 大 告 増 推

オ 1 図



オ 2 図



特開平4-22845(5)

図3

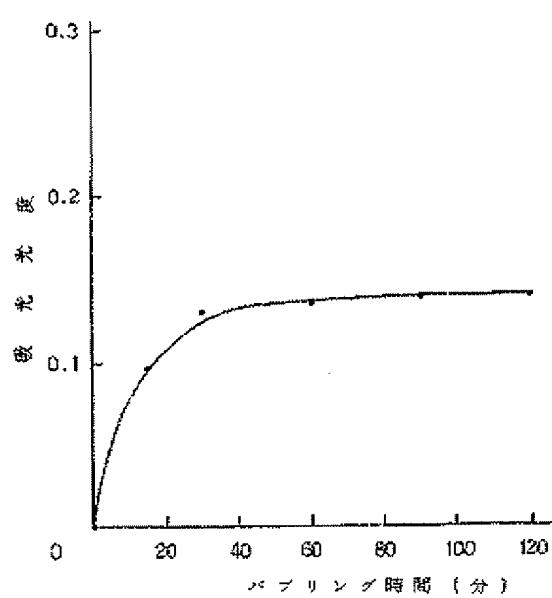


図4

